

#4
5-7-02

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

EXPRESS MAIL NO. EL903022441US

Applicant : Ho-Jin Kweon, et al.
Application No. : N/A
Filed : September 25, 2001
Title : METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE
MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM
BATTERIES

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 47173/DBP/Y35



LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
September 25, 2001

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean patent Application No. 2000-56247, which was filed on September 25, 2000, and Korean patent Application No. 2001-35727, which was filed on June 22, 2001, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By *D. Bruce Prout*
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam

Enclosure: Certified copy of patent applications

#4
5-7-02

11000 U.S. PTO
09/963872
09/25/01

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

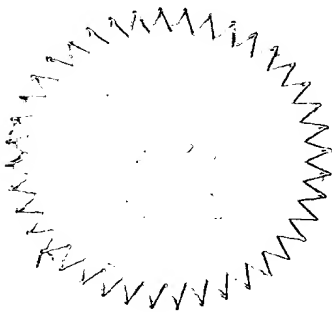
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 56247 호
Application Number

출원년월일 : 2000년 09월 25일
Date of Application

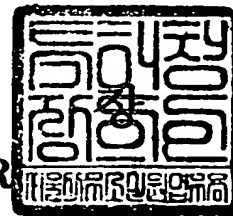
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2000 년 12 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2000.09.25
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【대리인】	
【성명】	김은진
【대리인코드】	9-1998-000134-0
【포괄위임등록번호】	2000-041944-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON, Ho Jin
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서준원
【성명의 영문표기】	SUH, Jun Won
【주민등록번호】	691007-1011416
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정원일

【성명의 영문표기】

JUNG, Won I I

【주민등록번호】

700605-1057713

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 508번지

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

박정준

【성명의 영문표기】

PARK, Jung Joon

【주민등록번호】

700724-1002311

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 508번지

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 김은진 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

2 면 2,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

6 항 301,000 원

【합계】

332,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 제조 방법은 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 첨가한 후, 비활성 가스를 주입하면서 온도를 증가시켜 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 코팅하고, 얻어진 생성물을 열처리하여 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물 표면에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 포함한다.

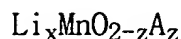
상기 제조 방법은 제조 시간을 단축시킬 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있고, 충방

전 사이클에 따른 평균 방전 전위를 증가시킬 수 있다.

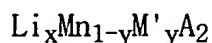
[화학식 1]



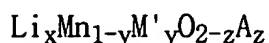
[화학식 2]



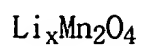
[화학식 3]



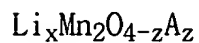
[화학식 4]



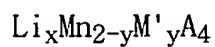
[화학식 5]



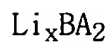
[화학식 6]



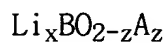
[화학식 7]



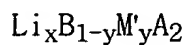
[화학식 8]



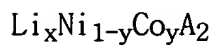
[화학식 9]



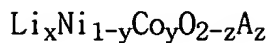
[화학식 10]



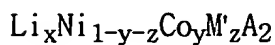
[화학식 11]



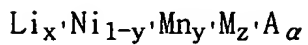
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F; S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【대표도】

도 1

【색인어】

금속산화물, 양극활물질, 리튬이차전지, oneshot

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법(METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY)

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 공정과 종래 제조 공정을 나타낸 공정도.

도 2는 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 공정 중 코팅 공정에서 사용되는 장치를 개략적으로 나타낸 개략도.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 사이클에 따른 평균 방전 전위를 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 사이클 수명을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> [산업상 이용 분야]

<6> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 간단한 공정을 이용하는 경제적인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

<7> [종래 기술]

<8> 리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

<9> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 특히, 최근에는 탄소계 물질의 용량을 증가시키기 위하여 탄소계 물질에 보론을 첨가하여 보론 코팅된 그래파이트(BOC)를 제조하고 있다.

<10> 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다.

<11> 이 중에서 양극 활물질로는 LiCoO_2 가 주로 사용되며, 최근 Sony에서 Al_2O_3 를 약 1 내지 5 중량% 도핑한 LiCo

$1-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 개발하였으며, AT&B에서는 SnO_2 를 도핑한 LiCoO_2 를 개발하였다. 또한, 본 출원인도 LiCoO_2 의 표면에 금속-알콕사이드 용액을 사용하여 코팅한 후 열처리하여 표면 구조 및 성질이 변형된 고성능 LiCoO_2 분말 개발에 관한 발명을 기출원하였다.

<12> 최근에는 전자 기기가 소형화 및 경량화됨에 따라, 점점 고용량, 장수명 등의 전기 화학적 특성이 우수한 특성을 나타낼 수 있는 양극 활물질을 개발하기 위 연구가 진행되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 간단한 공정을 이용한 경제적인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 다른 목적은 보다 균일하게 코팅 공정을 실시할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 또 다른 목적은 사이클 수명 특성이 우수하고 방전 전위가 매우 우수한 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 첨가한 후, 비활성 가스를 주입하면서 온도를 증가시켜 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 코팅하고; 얻어진 생성물을 열처리하여 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물 표면에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 포함하

는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<17> [화학식 1]

<18> Li_xMnA_2

<19> [화학식 2]

<20> $\text{Li}_x\text{MnO}_{2-z}\text{A}_z$

<21> [화학식 3]

<22> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<23> [화학식 4]

<24> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<25> [화학식 5]

<26> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

<27> [화학식 6]

<28> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$

<29> [화학식 7]

<30> $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{M}'_y\text{A}_4$

<31> [화학식 8]

<32> Li_xBA_2

<33> [화학식 9]

<34> $\text{Li}_x\text{BO}_{2-z}\text{A}_z$

<35> [화학식 10]

<36> $\text{Li}_x\text{B}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<37> [화학식 11]

<38> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{A}_2$

<39> [화학식 12]

<40> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<41> [화학식 13]

<42> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}'_z\text{A}_2$

<43> [화학식 14]

<44> $\text{Li}_x'\text{Ni}_{1-y'}\text{Mn}_y'\text{M}_z'\text{A}_\alpha$

<45> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

<46> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<47> 본 발명의 제조 방법은 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물(이하 '리튬 금속 산화물'이라 함)을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하는 공정을 종래 공정에 비해서 간단하게 실시할 수 있는 방법이다.

- <48> 본 발명의 제조 방법과 종래 제조 방법의 비교를 용이하게 하기 위하여, 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 종래 코팅 공정은 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액과 리튬 금속 산화물을 혼합하여 슬러리를 제조하고(슬러리 제조 공정), 이 슬러리로부터 용액을 제거한 후(용액 제거 공정), 얻어진 슬러리를 80 내지 100℃에서 건조시켜 미세한 분말로 제조한 뒤(건조 공정), 열처리를 실시하는 방법을 사용하였다.
- <49> 이에 대하여, 도 1에 기재한 본 발명의 제조 방법은 상기 슬러리 제조 공정과 용액 제거 건조 공정 및 건조 공정을 하나의 용기 내에서 일원화된 공정(one-shot process)으로 실시할 수 있는 방법으로 공정이 간단해짐에 따라 경제적으로 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속 산화물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 종래 방법보다 더욱 균일하게 코팅할 수 있다.
- <50> 본 발명의 제조 방법은, 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물(리튬 금속 산화물)과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입하고 교반하면서, 이 혼합기의 온도를 증가시키고, 질소 가스 또는 아르곤 가스 등의 비활성 기체를 주입한다. 이때, 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 상기 리튬 금속 산화물 표면에 코팅되면서, 과량의 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 외부 온도 증가 및 교반에 의하여 증발되어 제거된다. 따라서, 종래 슬러리 제조 공정, 용액 제거 공정 및 건조 공정을 각각 실시할 필요없이, 하나의 혼합기에서 일원화된 공정(one-shot process)으로 실시할 수 있다. 균일한 혼합을 위해서, 상기 리튬 금속 산화물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입한 후, 약 10 내지 30분 동안 예비혼합(premixing)을 실시할 수 도 있다.
- <51> 상기 혼합기의 온도 증가는 용매인 알콜 또는 물이 증발될 수 있는 온도, 적적당하

계는 50 내지 100℃의 가온수를 혼합기 외부로 순환시켜서 실시하며, 혼합기를 통과하여 냉각된 가온수는 일반적으로는 열교환기를 통하여 다시 온도를 증가시켜 순환된다.

<52> 상기 혼합기로는 리튬 금속 산화물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 잘 혼합시킬 수 있고, 비활성 기체를 주입할 수 있으며 온도를 증가시킬 수 있으면 되며, 특별한 제약은 없다. 대표적인 예로는 유성 혼합기(planetary mixer)를 사용할 수 있다. 도 2에 열교환기가 부착된 유성 혼합기를 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 유성 혼합기 상부로 비활성 기체인 질소 가스를 투입하고, 열교환기를 통하여 온수를 순환시킨다.

<53> 상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 상기 알코올에 대하여 0.1 내지 10 중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조한다. 또는 금속 알콕사이드를 알코올에 용해하여 0.1 내지 10 중량% 농도의 금속 알콕사이드 용액을 제조할 수도 있다. 상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ge, Ga 또는 B를 사용할 수 있다. Si를 함유하는 용액으로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라오르토실리케이트(tetraorthosilicate)를 사용할 수 있다. 상기 금속 알콕사이드로는 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 프로폭사이드를 사용할 수 있으며, 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 사용할 수 있다. 상기 금속 수용액은 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 수용액을 사용할 수 있다. 바나듐 옥사이드 수용액은 물과 이 물에 대하여 0.1 내지 10 중량%에 해당하는 바나듐 옥사이드를 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조할 수 있다.

<54> 상기 금속의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 코팅하는

효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 10 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

<55> 얻어진 생성물을 100 내지 1000℃에서 1 내지 20시간 동안 산화 분위기 하에서 열처리한다. 이때, 열처리 온도가 100℃보다 낮으면 표면에 산화물 층의 형성이 어렵고, 1000℃보다 높으면 Li의 증발(evaporation)에 의하여, 원하는 당량비가 얻어지지 않으며 결정 구조에 문제가 있는 활물질이 합성되어 바람직하지 않다.

<56> 상기 열처리 공정으로 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 금속 산화물로 변화하여, 표면에 금속 산화물 층이 형성된 리튬 금속 산화물이 제조된다.

<57> 제조된 표면에 금속 산화물 층이 형성된 리튬 금속 산화물을 그대로 양극 활물질로 사용할 수도 있고, 이를 분급하여 원하는 크기를 갖는 것만을 모아서 양극 활물질로 사용할 수도 있다.

<58> 상술한 제조 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 금속 산화물이 종래 방법에 비하여 매우 균일하게 코팅되어있다.

<59> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<60> (실시예 1)

<61> Al-이소프로폭사이드 분말 5g과 에탄올 95g을 혼합하고 교반하여 5 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하였다(용액 제조 공정).

<62> 상기 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액에 Nippon Chem사의 LiCoO₂(상품명: C-10) 분말 50g을 유성 혼합기에 넣은 후 약 10분간 예비혼합을 실시하였다. 이어서, 상기 유

성 혼합기에 질소 기체를 주입시키면서, 열교환기를 통해 약 60℃의 물을 순환시키고, 30분간 교반시켜 LiCoO₂ 분말 표면에 Al-알콕사이드 용액이 균일하게 코팅될 수 있게 하였다(일원화된 공정(one-shot) 공정). 얻어진 미세한 분말을 열처리 용기에 담은 후,

실시예 1 - 600℃에서 공기를 흘려넣어 열처리를 실시하였다(열처리 공정). 열처리가 완료된 분말

기 은 분급기를 이용하여 일정한 크기를 갖는 LiCoO₂ 분말만 모았다(분급 공정).

<63> (실시예 2)

<64> Al-이소프로폭사이드 분말 3g을 에탄올 97g에 첨가하고 교반하여 3 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<65> (실시예 3)

<66> Al-이소프로폭사이드 분말 1g을 에탄올 99g에 첨가하고 교반하여 1 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<67> (비교예 1)

<68> Al-이소프로폭사이드 분말 5g을 에탄올 95g에 첨가하고 교반하여 5 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다(용액 제조 공정). 이 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액에 Nippon Chem사의 LiCoO₂(C-10) 분말 50g을 넣은 후 교반기를 사용하여 약 30분간 교반시켜 LiCoO₂ 분말 표면에 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액이 균일하게 코팅될 수 있게 하였다(슬러리 제조 공정). 이렇게 제조된 슬러리를 약 30분간 방치하여 반응에 참여하고 과량으로 남은 용액을 슬러리로부터 제거하였다(용액 제거 공정).

얻어진 슬러리를 100℃의 건조기에서 건조시켜 미세한 분말로 제조하였다(건조 공정).

<69> 제조된 미세한 분말을 열처리 용기에 담은 후 600℃ 사이에서 공기를 흘리면서 열처리를 실시하였다(열처리 공정). 열처리가 완료된 분말을 분급기를 이용하여 일정한 크기를 갖는 LiCoO_2 분말을 모았다(분급 공정).

<70> (비교예 2)

<71> Al-이소프로폭사이드 분말 1g을 에탄올 99g에 첨가하고 교반하여 1 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<72> (비교예 3)

<73> Al-이소프로폭사이드 분말 3g을 에탄올 97g에 첨가하고 교반하여 3 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<74> 상기 실시예 1과 비교예 1의 양극 활물질을 제조하는 데 소용된 총 제조 시간을 측정한 결과 실시예 1은 2시간이 소요된 반면에, 비교예 1은 7시간이 소요되어, 실시예 1의 제조 방법이 생산성을 3배 정도 향상시킬 수 있었다.

<75> 전기학적 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1과 비교예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질을 이용하여 원통형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<76> 전지를 제조하기 위해서, 먼저, 상기 실시예 1 및 비교예 2의 방법으로 제조된 각각의 양극 활물질과 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 슈퍼-P 카본 도전

재를 N-메틸피롤리돈 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 양극 활물질과 바인더 및 도전재의 혼합 비율은 94 : 3 : 3 중량%로 하였다. 제조된 양극 활물질 슬러리를 Al-포일 위에 캐스팅하고 건조한 후 프레싱하여 양극 극판을 제조하였다.

<77> 음극 활물질로 Petoka사의 MCF(mesocarbon fiber)와, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 96 : 4 중량%의 질량비로 혼합하여 N-메틸 피롤리돈 용매에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 Cu-포일 위에 캐스팅하고 건조한 후 프레싱하여 음극 극판을 제조하였다.

<78> 상기 양극 극판과 음극 극판을 이용하여 통상의 방법으로 이론 용량이 1800mAh인 원통형 전지를 제조하였다.

<79> 제조된 전지의 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위를 측정하여 도 3에 나타내었으며, 사이클 수명을 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

<80> 도 3에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질을 이용한 전지가 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위가 비교예 1보다 매우 높음을 알 수 있다.

<81> 또한, 도 4에서 알 수 있듯이, 실시예 1의 양극 활물질을 이용한 전지가 비교예 1보다 사이클 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

<82> 도 3 및 도 4의 결과에 따라, 본 발명의 실시예의 제조 방법으로 제조된 양극 활물질은 비교예에 비해 수명 특성은 조금 향상되었지만, 평균 방전 전압의 변화 추이는 100 사이클에서 약 0.1V 정도 상승 효과를 보임에 따라 사이클 진행에 따른 전력 유지율이 뛰어난 효과를 얻을 수 있다.

<83> 이러한 결과는 실시예의 방법이 금속 알콕사이드로 LiCoO_2 를 비교예 보다 균일하게

코팅할 수 있음에 따른 것으로 판단되며, 특히 평균 방전 전위의 유지 특성 결과는 전지의 내부 저항이 상대적으로 작게 유지되어 나타나는 결과라고 판단할 수 있다. 이와 같이, 실시예의 방법으로 제조된 양극 활물질 전지 내부 저항이 작게 유지될 수 있는 것은, 실시예의 방법은 용매를 증발시키면서 코팅이 이루어짐에 따라 표면에 코팅되고 남은 Al-이소프로폭사이드 용액을 완전하게 제거할 수 있어, 남은 Al-이소프로폭사이드 용액이 단독으로 건조되어 열처리후, Al_2O_3 로 변화되어, 코팅된 $LiCoO_2$ 와 같이 극판에 포함되기 때문에, Al_2O_3 에 의한 내부 저항 증가를 방지할 수 있는 것으로 생각된다. 이에 반하여, 비교예의 방법은 과량의 Al-이소프로폭사이드 용액이 $LiCoO_2$ 와 반응하고 남게 되어, 이 남은 Al-이소프로폭사이드 용액이 Al_2O_3 로 변화되고, 이 Al_2O_3 에 의한 내부 저항이 증가되는 것으로 생각된다.

【발명의 효과】

<84> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은 제조 시간을 단축시킬 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있고, 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위를 증가시킬 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 첨가한 후, 비활성 가스를 주입하면서 온도를 증가시켜 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 코팅하고;

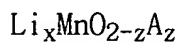
얻어진 생성물을 열처리하여 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물 표면에 금속 산화물 층을 형성하는;

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

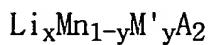
[화학식 1]



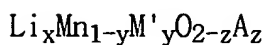
[화학식 2]



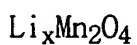
[화학식 3]



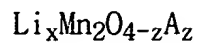
[화학식 4]



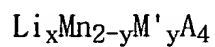
[화학식 5]



[화학식 6]



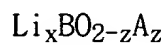
[화학식 7]



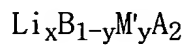
[화학식 8]



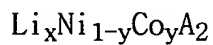
[화학식 9]



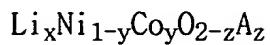
[화학식 10]



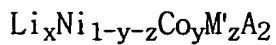
[화학식 11]



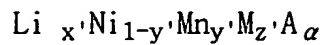
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq$

$x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합기가 고온을 유지하는 것은 50 내지 100℃의 가온수를 혼합기 외부로 순환시켜 유지되는 것인 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액의 농도는 0.1 내지 10 중량%인 것인 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알콕사이드 용액 또는 수용액인 것인 제조 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 열처리는 100 내지 1000℃에서 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 열처리는 1 내지 20시간 동안 산화 분위기에서 실시하는 것인 제조 방법.

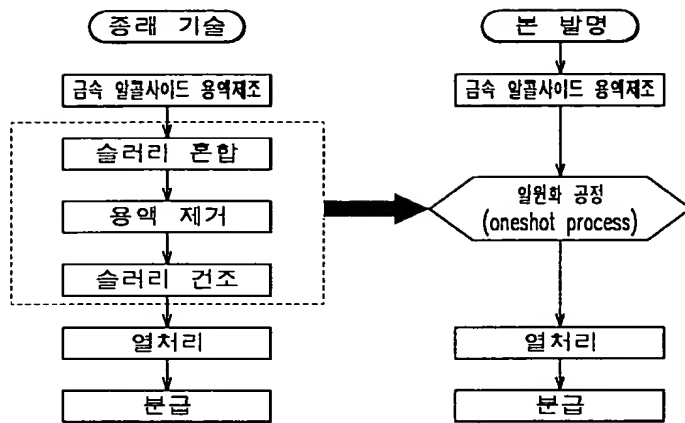
1020000056247

2000/12/1

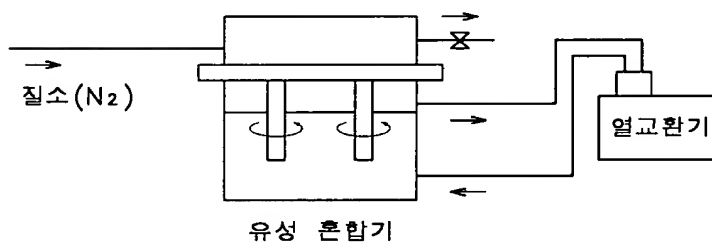
74

【도면】

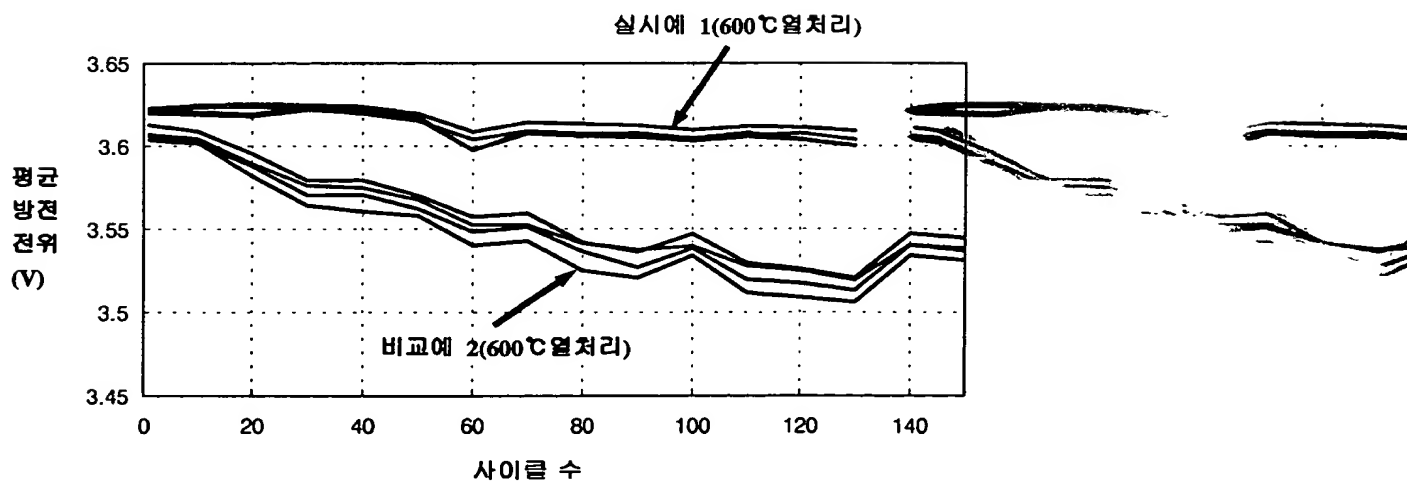
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

